

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-12844

(P2002-12844A)

(43)公開日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(51)Int.Cl.
C 09 J 177/12
B 29 C 65/48
C 09 J 161/20
175/04
// B 29 L 9:00

識別記号

F I
C 09 J 177/12
B 29 C 65/48
C 09 J 161/20
175/04
B 29 L 9:00

テ-マコ-ト(参考)
4 F 2 1 1
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全14頁)

(21)出願番号 特願2000-198741(P2000-198741)
(22)出願日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(71)出願人 592215435
株式会社ティーアンドケイ東華
東京都板橋区泉町20番4号
(71)出願人 592042255
富士化成工業株式会社
東京都板橋区泉町21番1号
(72)発明者 古川 昌紀
東京都板橋区泉町20番4号 株式会社ティ
ー・アンド・ケイ・東華内
(74)代理人 100077768
弁理士 佐々井 克郎

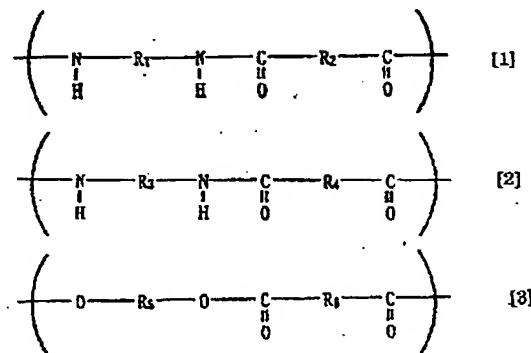
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステルアミド共重合体を用いたラミネート用接着剤組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 ホルモン攪乱作用の疑いのある化合物を含有しない、ラミネート用接着剤組成物の提供。

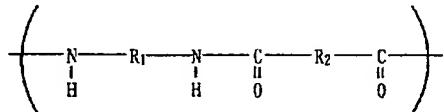
【解決手段】 一般式[1]、[2]で表されるポリアミド単位のコアミド成分と一般式[3]で表されるポリエステル成分とがエステル或いはアミド結合で連結し、その末端官能基濃度が、0.1~30mgKOH/gであるポリエステルアミド共重合体の構成成分中に、天然の脂肪酸から誘導された重合脂肪酸又はこの誘導体から成る構成成分を10~90重量%含有した該重合体と該重合体の末端官能基と反応しうる架橋剤とを必須成分として含有している、ポリエステルポリアミド共重合体を用いたラミネート用接着剤組成物。(R₁、R₃は非芳香族ジアミン残基、R₂は芳香族ジカルボン酸残基、R₄はダイマー酸残基、R₅は非芳香族ジオール残基、R₆はジカルボン酸又はダイマー酸残基を示す。)



を必須成分として含有することを特徴とするラミネート用接着剤組成物。

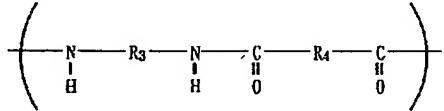
【請求項1】一般式(1)で表されるポリアミド単位(a-1)と一般式(2)で表されるポリアミド単位(a-2)とのコポリアミド成分(a)

一般式(1)



[化1]

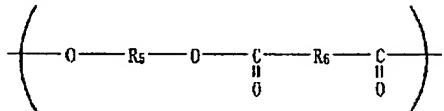
一般式(2)



[化2]

(式中のR₁、R₃は、同一か又は異なる炭素数6から44の脂肪族ジアミン及び又は脂環族ジアミンの1種又は2種以上の混合物から選ばれるジアミン骨格の残基を表す。R₂は、炭素数6～22の脂肪族又は芳香族ジカルボン酸の1種又は2種以上の混合物から選ばれるジカルボン酸残基を表す。R₄は、炭素数20から48のダイマー酸(二量体化脂肪酸)を主成分とする重合脂肪酸およびこの誘導体の1種又は2種以上の混合物から選ばれる重合脂肪酸残基を表す。)と、一般式(3)で表される繰り返し単位を有するポリエステル成分(b)

一般式(3)



[化3]

(式中のR₅は、炭素数2から54の置換又は非置換の脂肪族又は脂環族ジオールの1種又は2種以上の混合物から選ばれるジオール残基を表す。R₆は、炭素数6～22の脂肪族又は芳香族ジカルボン酸の1種又は2種以上の混合物から選ばれるジカルボン酸残基および又は炭素数20から48のダイマー酸(二量体化脂肪酸)を主成分とする重合脂肪酸およびこの誘導体の1種又は2種以上の混合物から選ばれる重合脂肪酸残基を表す。)より得られるポリエステルアミド共重合体の該成分中に於て、該重合脂肪酸残基、該ジオール残基又は該ジアミン骨格の残基部分の少なくとも1種が、天然の脂肪酸から誘導された炭素数20から48のダイマー酸(二量体化脂肪酸)を主成分とする重合脂肪酸および/又はその誘導体からなる成分に由来する単位を、該共重合体の成分割合で10～90重量%含有しているポリエステルアミド共重合体[A]の100重量部に対して、少なくとも該ポリエステルアミド共重合体[A]のいずれか1種の末端官能基と反応しうる架橋剤[B]の0.01～20重量部

10 表されるポリエステル成分(b)との共重合比が、重量比で95/5～40/60重量比の範囲からなることを特徴とするポリエステルアミド共重合体を用いた請求項1記載のラミネート用接着剤組成物。

【請求項4】一般式(2)で表されるポリエステル成分20 (b)が、少なくとも1種の炭素数2～6の置換または非置換の脂肪族ジオール及び又は脂環式ジオール成分と炭素数20から48のダイマー酸(二量体化脂肪酸)を主成分とする重合脂肪酸及びそのエステル誘導体により構成されることを特徴とするポリエステルアミド共重合体を用いた請求項1～3のいずれか記載のラミネート用接着剤組成物。

【請求項5】一般式(2)で表されるポリエステル成分30 (b)が、炭素数6～22の脂肪族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸及びそのエステル誘導体成分と炭素数20から48のダイマー酸(二量体化脂肪酸)を主成分とする重合脂肪酸から誘導されるダイマージオールにより構成されることを特徴とするポリエステルアミド共重合体を用いた請求項1～3のいずれか記載のラミネート用接着剤組成物。

【請求項6】ポリエステルアミド共重合体が、芳香族炭化水素系、アルコール系およびケトン系等の汎用の混合溶剤に不揮発分として10重量%以上可溶であることを特徴とするポリエステルアミド共重合体を用いた請求項1～5のいずれか記載のラミネート用接着剤組成物。

40 【請求項7】該架橋剤が、ブロック化されたイソシアネート基を有する有機化合物及びアミノ樹脂から選ばれる少なくとも1種を必須成分として含有することを特徴とするポリエステルアミド共重合体を用いた請求項1記載のラミネート用接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチックフィルムの金属板へのラミネートに好適な、ポリエステルアミド共重合体を用いたラミネート用接着剤組成物に関わり、さらに詳しくは、コーヒー、ジュース等の飲料を入

れる飲料缶の如き金属缶などに耐腐食性、装飾性等を付与するために利用されるラミネート用ポリエステルフィルム等の接着に有用であり、芳香族炭化水素系、アルコール系およびケトン系の混合溶剤に可溶性で、野生生物やヒトの内分泌（ホルモン）攪乱作用の疑いのある化合物を含有しない、優れた耐食性と装飾性を付与するポリエステルアミド共重合体を用いたラミネート用接着剤組成物を提供することに関する。

【0002】

【従来の技術】従来コーヒー、ジュース等の飲料を入れる飲料缶の如き金属缶の外面には耐腐食、装飾性を付与したり、あるいは内容物を表示するために、一般に塗装及び印刷が施されている。

【0003】このような塗装及び印刷を行う際には、従来、金属板に下塗り塗料（ホワイトコート）を施して、その上にオフセット印刷を行い、さらに上塗り塗料（クリヤーコート）を施した塗装金属板を金属缶に加工する方式が採用されていた。しかし、このような方式では、各々の工程で焼付を行なって、塗料や印刷インキの乾燥や硬化を促進しなくてはならず、多大な時間とエネルギーが必要であった。

【0004】そこで前記方式に代えて、従来から食品包装の分野で幅広く利用されている材料であるポリエステルフィルム及び事前にグラビア印刷方式で印刷されたポリエステルフィルムを金属板にラミネートして、ラミネート金属板を作成する方法が開発され、実用化され始めており、この方法では、前記方式より処理工程が少なくなり、生産性の向上とコストの低減が図れるという利点がある。

【0005】この有用なポリエステルフィルムラミネート金属板を作るためには、通常層どうしを接着する接着剤が必要であり、特開平5-43859、特開平8-3533、特開平8-81648、特開平9-286969、特開平9-235538、特許公報第2834346号などに見られるように種々の方法が提案されている。

【0006】このような接着剤を使用するポリエステルフィルム及び金属板の積層方法としては、ドライラミネーション、ウエットラミネーション、ホットメルトラミネーション、エキストルージョンラミネーションなどの方法が知られているが、コーヒー、ジュース等の飲料を入れる飲料缶の如き金属缶の外面のような高品質を要求される場面では、溶剤型ドライラミネーション方式が汎用されている。従って、この方式に適合する接着剤の材料としては、芳香族炭化水素系、アルコール系およびケトン系の汎用溶剤に安定的に可溶である事が必要条件になっている。

【0007】しかしながら、前記のような公知の接着剤を用いる溶剤型ドライラミネーション方式での積層で得られたポリエステルフィルムラミネート金属板から加工

された金属缶は、蒸気殺菌処理（レトルト処理）を施した場合、ネック部のような変形の大きい部分で、ポリエステルフィルムと接着剤の間あるいは接着剤と金属板の間に剥離を引き起こしたり、またラミネート層に水蒸気が透過して白化現象が発生するなどの問題があった。

【0008】また、最近では、ある種の化学物質が野生生物やヒトの内分泌（ホルモン）に対して攪乱作用があるのではないかとの疑いが問題提起され、様々な場面で真剣に議論され始めている。このためコーヒー、ジュー

ス等の飲料を入れる飲料缶の如き金属缶向けポリエステルフィルムラミネート金属板を作るための接着剤の場面においても、前述の公知の接着剤では、野生生物やヒトの内分泌（ホルモン等）に対して攪乱作用の疑いのある化合物（例えばビスフェノールAを含有または骨格に持つ化合物など）が含まれており、このような疑いのある化合物を含まない材料による接着剤の早急な開発が望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、芳香族炭化水素系、アルコール系およびケトン系等の汎用の混合溶剤に可溶で、ポリエステルフィルムラミネート金属板から加工された金属缶の蒸気殺菌処理（レトルト処理）後においても金属板とポリエステルフィルムとの間に十分な密着性を保持し、かつ水蒸気の透過によるラミネート層の白化現象を防止し、かつ、野生生物やヒトの内分泌（ホルモン）に対して攪乱作用があるのではないかとの疑いのある化合物（例えばビスフェノールAを含有または骨格に持つ化合物など）を含有しないポリエステルアミド共重合体を、架橋剤と共に用いたラミネート用接着剤組成物を提供することを目的とする。

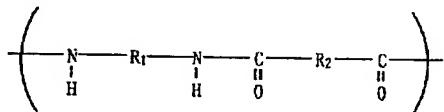
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、天然の脂肪酸から誘導され、少なくとも炭素数20から48のダイマー酸（二量体化脂肪酸）を主成分とする、耐水性、強韌性（柔軟性）に優れた重合脂肪酸および／又はこの誘導体の必須量を構成成分とした特定のコポリアミド成分と特定のポリエステル成分から共重合したポリエステルアミド共重合体が前記目的に合致し、該ポリエステルアミド共重合体と該ポリエステルアミド共重合体の末端官能基と反応しうる架橋剤とを必須成分として用いたラミネート用接着剤組成物が上記課題を解決しうることを見出し、この発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、[A]一般式(1)で表されるポリアミド単位(a-1)と一般式(2)で表されるポリアミド単位(a-2)とのコポリアミド成分(a)と一般式(3)で表されるポリエステル成分(b)との共重合により得られるポリエステルアミド共重合体と架橋剤とを必須成分として含有するラミネート用接着剤組成物に関する。該共重合体には、該構成成分中に少なくと

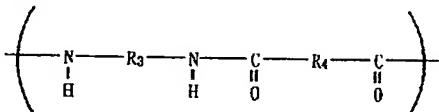
も天然の脂肪酸から誘導された炭素数20から48のダイマー酸（二量体化脂肪酸）を主成分とする重合脂肪酸および／又はこの誘導体（誘導体には、ダイマージオール及びダイマージアミンも含まれる）に由来する残基が構成割合として10～90重量%の範囲で含有される。また該接着剤成分としての該共重合体は、芳香族炭化水素系、アルコール系およびケトン系等の汎用の混合溶剤に可溶で、かつ、野生生物やヒトの内分泌（ホルモン）に対して攪乱作用があるのではないかとの疑いのある化合物（例えばビスフェノールAを含有または骨格に持つ化合物など）を含有しないことを特徴とする。該接着剤は、ポリエステルアミド共重合体100重量部に対して[B]少なくともポリエステルアミド共重合体[A]のいずれか1種の末端官能基と反応しうる架橋剤0.01～20重量部を必須成分として含有し、該接着剤により積層したポリエステルフィルムラミネート金属板から加工された金属缶は、蒸気殺菌処理（レトルト処理）後において、金属板とポリエステルフィルムとの間に十分な密着性を保持し、かつ水蒸気の透過によるラミネート層の白化現象を防止するなど、優れた耐食性と装飾性を付与しうることを特徴とする。

一般式(1)



[1]

一般式(2)

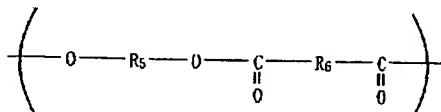


[2]

一般式(3)

（式中のR₁、R₃は、同一か又は異なる炭素数6から44の脂肪族ジアミン及び又は脂環族ジアミンの1種又は2種以上の混合物（即ち、R₁又はR₃が同一の残基または異なる残基であり得ることを意味する）から選ばれるジアミン骨格の残基を表す。R₂は、炭素数6～22の脂肪族又は芳香族ジカルボン酸の1種又は2種以上の混合物から選ばれるジカルボン酸残基を表す。R₄は、炭素数20から48のダイマー酸（二量体化脂肪酸）を主成分とする重合脂肪酸およびこの誘導体の1種又は2種以上の混合物から選ばれる重合脂肪酸残基を表す。）

一般式(3)



[3]

（式中のR₅は、炭素数2から54の置換又は非置換の脂肪族又は脂環族ジオールの1種又は2種以上の混合物から選ばれるジオール残基を表す。R₆は、炭素数6～22の脂肪族又は芳香族ジカルボン酸の1種又は2種以上の混合物から選ばれるジカルボン酸残基および又は炭素数20から48のダイマー酸（二量体化脂肪酸）を主成分とする重合脂肪酸およびこの誘導体の1種又は2種以上の混合物から選ばれる重合脂肪酸残基を表す。）

【0012】以下、本発明のポリエステルアミド共重合体およびそれを用いたラミネート用接着剤組成物について詳細に説明する。

【0013】本発明に用いられるポリアミド単位(a-1)とポリアミド単位(a-2)とのコポリアミド成分[A]の具体的な原料には次の化合物が挙げられる。

【0014】ポリアミド単位(a-1)に用いられる炭素数6から44の脂肪族ジアミン及び又は脂環族ジアミン類としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メチルペニタメチレンジアミン、2,2,4(または2,4,4)-トリメチルヘキサメチレンジアミン、炭素数20～48の重合脂肪酸から誘導されるダイマージアミン等の脂肪族ジアミン、ビス-(4,4'-アミノシクロヘキシル)メタン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン等の脂環族ジアミン等が挙げられ、1種又は2種以上の混合物であっても良い。特に、目的のポリエステルアミド共重合体の汎用溶剤への溶解性及び力学的性質を発現させるには、脂環族ジアミン類の1種又は2種以上の混合物を必須成分に用いるのが好ましい。

【0015】ポリアミド単位(a-1)に用いられる炭素数6～22の脂肪族又は芳香族ジカルボン酸及びこれらのエステル誘導体としては、例えば、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸、ヘキサデカンジオン酸、エイコサンジオン酸、エイコサジエンジエンジオン酸、ジグリコール酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、キシレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸及びこれらのエステル誘導体等が挙げられ、1種又は2種以上の混合物であっても良い。特に、目的のポリエステルアミド共重合体の汎用溶剤への溶解性及び力学的性質を発現させるには、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸から選ばれる1種又は2種以上の混合物が好適に用いられる。

【0016】ポリアミド単位(a-2)に用いられる炭素数6から44の脂肪族ジアミン及び又は脂環族ジアミン類としては、ポリアミド単位(a-1)に例示したジアミン類から選ばれる1種又は2種以上の混合物が好適に用いられる。

【0017】ポリアミド単位(a-2)に用いられる炭素数

20から48のダイマー酸(二量体化脂肪酸)を主成分とする重合脂肪酸およびその誘導体としては、主に炭素数10～24の二重結合又は三重結合を一個以上有する一塩基性不飽和脂肪酸を重合して得た重合脂肪酸が用いられる。具体例としては、大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸、菜種油脂肪酸等の天然の獸植物油脂肪酸及びこれらを精製したオレイン酸、リノール酸、エルカ酸等から重合した重合脂肪酸及びこれらのエステル誘導体が挙げられる。

【0018】市販されている重合脂肪酸は、通常ダイマー酸(二量体化脂肪酸)を主成分とし、他に原料の脂肪酸や三量体化以上の脂肪酸を含有するが、ダイマー酸(二量体化脂肪酸)含有量が70%以上、好ましくは95%以上であり、かつ水素添加して不飽和度を下げたものが望ましい。特に、ブリポール1004、1009、ブリポール1010(以上ユニケマ社製)やエンポール1008(コグニス社製)等の市販品が好ましい。むろんこれらの混合物及びエステル誘導体も用いられる。

【0019】本発明に用いられるコポリアミド成分(a)は、ポリアミド単位(a-1)とポリアミド単位(a-2)との共重合比が、重量比で95/5～40/60の範囲で共重合される。好ましくは、ポリアミド単位(a-1)/ポリアミド単位(a-2)の共重合比が、重量比で90/10～50/50の範囲にあることが好ましい。ポリアミド単位(a-1)/ポリアミド単位(a-2)の共重合比が、重量比で95/5より大きくなるとコポリアミド成分(a)とポリエステル成分(b)との相溶性が悪くなり、硬くて脆いものになるために目的とするポリエステルアミド共重合体が得られないばかりか、溶解性も低下することになり、好ましくない。また、ポリアミド単位(a-1)/ポリアミド単位(a-2)の共重合比が、重量比で40/60を超えると、コポリアミド成分の凝集性(結晶性)が低下し、得られたポリエステルアミド共重合体を用いたラミネート接着剤の接着性及びレトルト性が低下し、好ましくない。

【0020】本発明のポリエステル成分(b)に用いられる炭素数2から54の置換又は非置換の脂肪族又は脂環族ジオール類としては、例えば、エチレン glycol、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ベンタングリオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、3-メチル-1,5-ペントタンジオール、2-メチル-2,4-ペントタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペントタンジオール、2,4-ヘプタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-

ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール等の脂肪族多価アルコール、シクロペニタジエン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,3-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等の脂環族多価アルコール、ダイマー酸(二量体化脂肪酸)を還元したダイマージオール等が挙げられ、1種又は2種以上の混合物であっても良い。特に、目的のポリエステルアミド共重合体の汎用溶剤への溶解性及び力学的性質を発現させるには、エチレン glycol、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ダイマージオール等から選ばれる1種又は2種以上の混合物が好ましく用いられる。特に好ましく用いられる重合脂肪酸の誘導体であるダイマージオールとしては、ベスピールHP-1000(東亜合成製)、Pripol 2033(ユニケマ社製)、Speziol C36/2(コグニス社製)等の市販品が挙げられる。本明細書で、「重合脂肪酸の誘導体」と記載する場合には、上記のようなダイマージオールを含む場合がある。

【0021】本発明のポリエステル成分(b)に用いられる炭素数6～22の脂肪族又は芳香族ジカルボン酸及びこれらのエステル誘導体、炭素数20から48のダイマー酸(二量体化脂肪酸)を主成分とする重合脂肪酸及びこの誘導体としては、ポリアミド単位(a-1)及びポリアミド単位(a-2)の原料として例示した化合物から選ばれる1種又は2種以上の混合物が好適に用いられる。

【0022】本発明のポリエステル成分(b)は、該構成成分中にダイマー酸(二量体化脂肪酸)を主成分とする重合脂肪酸又はこの誘導体(誘導体にはダイマージオール及びダイマージアミンも含まれる)を必須量導入した系であれば特に規定されるものではないが、炭素数2～6の置換または非置換の脂肪族ジオール及び又は脂環式ジオールと炭素数20から48のダイマー酸(二量体化脂肪酸)を主成分とする重合脂肪酸及びそのエステル誘導体より得られるポリエステル成分及び炭素数6～22の脂肪族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸及びそのエステル誘導体と炭素数20から48のダイマー酸(二量体化脂肪酸)を主成分とする重合脂肪酸から誘導されるダイマージオールより構成されるポリエステル成分が特に好ましい。

【0023】ただし、ポリエステル成分(b)に含まれる重合脂肪酸又はこの誘導体成分(誘導体にはダイマージオール及びダイマージアミンも含まれる)の構成割合は、コポリアミド成分(a)で使用した重合脂肪酸又はこの誘導体の構成割合を含めて、得られるポリエステルアミド共重合体中の10～90重量%の範囲に有ることが好ましい。特に好ましくは、ダイマー酸(二量体化脂肪酸)又はこの誘導体成分の構成割合が、得られるポリエステルアミド共重合体中に20～80重量%の範囲に有することが重要である。ポリエステルアミド共重合体中

の重合脂肪酸又はこの誘導体の構成割合が10重量%より少ないと、得られるポリエステルアミド共重合体の汎用溶剤に対する溶解性が低下し、耐水性、柔軟性及び接着性が大きく低下する。又、重合脂肪酸又はこの誘導体の構成割合が90重量%より多くなると、得られたポリエステルアミド共重合体の凝集性（結晶性）が低下し、これを用いたラミネート接着剤の接着性及びレトルト性が大きく低下し、好ましくない。

【0024】本発明のポリエステルアミド共重合体は、コポリアミド成分（a）／ポリエステル成分（b）の共重合比が、好ましくは重量比で95／5～50／50の範囲にあり、さらに好ましくは、90／10～60／40の範囲で共重合したものが好適に用いられる。ポリエステル成分（b）に対してコポリアミド成分（a）が、該重量比で95／5より多くなると、該得られるポリエステルアミド共重合体は硬く、脆いものになり、これを用いたポリエステルフィルムラミネート金属板は、加工時に、ネック部分のような変形の大きな部分で目に見えないほどの細かいヒビが発生し、金属缶の蒸気殺菌処理（レトルト処理）時に、これを基点に多数の大きなひび割れが発生する事になり好ましくない。コポリアミド成分（a）に対してポリエステル成分（b）が該重量比で50／50より多くなると、該得られるポリエステルアミド共重合体の凝集性（結晶性）が低下すると同時に、金属板との接着付与効果のあるアミド結合が減少し、かつレトルト処理時に加水分解を受けやすいエステル結合が骨格内に多く構成されることになり、これを用いたポリエステルフィルムラミネート金属板から加工された金属缶には、蒸気殺菌処理（レトルト処理）後に、ふくれ及び白化現象が見られ好ましくない。

【0025】前述のコポリアミド成分（a）とポリエステル成分（b）とは、エステル結合又はアミド結合により連結し、その連続して形成される分子鎖の少なくとも片末端基がヒドロキシル基及び又はカルボキシル基で反応停止し、その末端基濃度が0.1～30mgKOH/gの範囲にあることが好ましい。特に好ましくは、0.5～15mgKOH/gの範囲である。ポリエステルアミド共重合体の分子量は、該ポリエステルアミド共重合体の末端基濃度と相関関係があり、官能基濃度が低いものは分子量が大きく、濃度が高くなるに連れて分子量が小さくなる。該ポリエステルアミド共重合体の末端基濃度が、0.1mgKOH/gより小さくなると、該ポリエステルアミド共重合体が高分子量になりすぎ、これを用いたラミネート接着剤組成物は粘稠となって、該組成物のポリエステルフィルムへの均一な積層が困難になり好ましくない。また、末端基濃度が30mgKOH/gより大きくなると、該ポリエステルアミド共重合体の分子量が小さくなりすぎ、これを用いたラミネート接着剤層からの溶剤離が損なわれ、ブロッキングを生じ易くなる。しかも、これを用いたポリエステルフィルムラミ

ネート金属板の加工性及び該金属板から得られた金属缶の蒸気殺菌処理（レトルト処理）後の表面仕上がり性も大きく低下し好ましくない。本発明に使用されるポリエステルアミド共重合体の構成成分である、各ポリアミド単位、コポリアミド成分及びポリエステル成分の分子量は特に規定されるものではなく、前述の構成割合（重量比）を満足させるものであればどのようなものであっても使用できる。

【0026】本発明のポリエステルアミド共重合体は、
10 公知の方法等により合成する事ができる。例えば、前記コポリアミド構成成分をまず重縮合反応により進行させ、末端に官能基を有したコポリアミドを合成した後、コポリアミドの存在下、前記ポリエステル構成成分を重合させる方法等によって行う事ができる。この重縮合反応は、通常、第一段階としてアミド化反応を進行させ、第二段階にエステル化反応を進行させる事により実施される。

【0027】前記アミド化反応は、ポリアミド単位（a-1）とポリアミド単位（a-2）の構成成分が所定割合になるように配合した後、昇温し、重縮合反応により生成する水を系外に除去しながら、180℃～270℃の反応温度範囲で末端官能基濃度が所定濃度に到達するまで重合を進行させる。前記反応により得られる該コポリアミドは、少なくとも片末端基がカルボキシル基又はアミノ基で反応停止されているのが好ましい。

【0028】前記エステル化反応は、アミド化反応終了後、前記末端に官能基を有したコポリアミドとポリエステル構成成分との比が所定割合になるように、ポリエステル構成成分を配合した後、重縮合反応により生成する水を系外に除去しながら、180℃～270℃の反応温度範囲でエステル化を進行させる。コポリアミド成分とポリエステル成分との反応は、透明で均質な溶液状態で進行させる事が好ましく、不均一で濁った状態では、反応が効率よく進行しない。このように、コポリアミド成分とポリエステル成分とを効率よく反応させるためには、減圧下、好ましくは、10mmHg以下で反応を行なわせる事が好ましい。反応温度が180℃未満であると、反応速度が小さく、また、系の重合粘度が高くなるので、効率的な重縮合反応が困難となる。一方、反応温度が270℃を超えると、分解、着色反応が起りやすくなり、好ましくない。

【0029】前記エステル化反応において、反応を効率的に進行させるため、エステル化触媒を使用する事ができる。触媒については、特に限定されるものではなく、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、タンクスティン、錫、アンチモン、セリウム、ホウ素、マンガン、ジルコニウム等の金属；有機金属化合物、有機酸塩、金属アルコキシド、金属酸化物等が挙げ

られる。より好ましいものとしては、テトラブトキシチタン、酢酸カルシウム、炭酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニル、ジアル第一錫、テトラアル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、テラプロポキシチタネート、チタン(オキシ)アセチルアセトネート、二酸化ゲルマニウム、タングステン酸、酸化アンチモン等が挙げられる。これらの触媒は、1種又は2種以上の混合物であっても良い。

【0030】前記ポリエステルアミド共重合体の重合反応において、どの段階からも酸化分解、熱分解及び着色性を防止する目的で、安定剤を併用する事ができる。このような安定剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、N, N'一ヘキサメチレンビス(3, 3-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマイド)、トリエチレングリコールービス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3, 9-ビス{2-[3-(3-*t*-ブチル-4ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-1-ブロピオニロキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、2-*t*-ブチル- α -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-*p*-クメニルビス(*p*-ノニルフェニル)ホスファイト、ジミリスチル-3, 3'-チオジブロピオネート、ペニタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオブロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-チオジブロピオネート等の熱安定剤が挙げられる。これらの安定剤は、1種又は2種以上の混合物であっても良い。

【0031】本発明のポリエステルアミド共重合体を用いたラミネート用接着剤組成物においては、該ポリエステルアミド共重合体の末端官能基と反応しうる架橋剤を該ポリエステルアミド共重合体に対して架橋剤0.01から20重量%を必須成分として配合する事が好ましい。さらに好ましくは、0.1~1.5重量%の範囲である。該ポリエステルアミド共重合体を用いたラミネート用接着剤組成物に架橋剤を配合する事により、ラミネート用接着剤のポリエステルフィルムと金属層及びインキ層との密着性をより高め、これを用いたポリエステルフィルムラミネート金属板から加工された金属缶は、より厳しい蒸気殺菌処理条件(レトルト処理、135℃, 2気圧)においても、優れた接着性を維持し、ふくれ、われ及び白化現象が見られないという有用な特徴を有している。架橋剤の配合量が0.01重量%より少ないと、

該ポリエステルアミド共重合体との架橋反応が進行しなくて、目的とするレトルト特性が得られない。また、架橋剤の配合量が20重量%より多くなると、該ポリエステルアミド共重合体との架橋反応が進み過ぎ、得られるポリエステルフィルムラミネート金属板の加工性が低下すると同時に、架橋に寄与しない架橋剤がフリーで接着剤層に残存する事になり、該金属板より得られた金属缶のレトルト特性が大きく低下する事になり、好ましくない。

10 【0032】本発明のポリエステルアミド共重合体を用いたラミネート用接着剤組成物の該ポリエステルアミド共重合体の末端ヒドロキシル基及び又はカルボキシル基と反応しうる架橋剤としては、ブロック化されたイソシアネート基を有する有機化合物(以下、単に「ブロック化イソシアネート化合物」という)及びアミノ樹脂から選ばれる1種又は2種以上の混合物が特に好ましく用いられる。

【0033】前記ブロック化イソシアネート化合物の原料となる有機イソシアネート化合物は、特に限定される

20 ものではなく、公知の化合物を使用する事ができる。例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 2-ジメチルシクロヘキサン-3-5-ジイソシアネート、1, 2-ジメチルシクロヘキサン-3, 6-ジイソシアネート、1, 3-ジメチルシクロヘキサン-4, 6-ジイソシアネート、1, 4-ジメチルシクロヘキサン-2, 5-ジイソシアネート、1, 4-ジメチルシクロヘキサン-2, 6-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート等が好ましい。

30 【0034】また、前記有機ジイソシアネート化合物と、多価アルコール、片末端もしくは両末端にヒジロキシル基を有するポリエーテル、片末端もしくは両末端にヒジロキシル基を有する低分子量ポリエステルや水の如き活性水素含有化合物との付加体、あるいは前記有機ジイソシアネート化合物の環化重合体等もブロックイソシアネート化合物の製造に使用される有機イソシアネート化合物として好ましく用いることができる。

40 【0035】また、前記有機イソシアネート化合物中のイソシアネート基をブロックするブロック化剤としては、例えば、フェノール、 α -クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール等のフェノール類； ε -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム等のラクタム類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-ブロピルアルコール、*i*-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコ

ル、t-ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ベンジルアルコール等のアルコール類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシムのオキシム類；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン基含有化合物等を挙げることができる。これらのブロック化剤は、1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0036】前記アミノ樹脂としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって選られるメチロール化アミノ樹脂が挙げられる。また、コノメチロール化アミノ樹脂を適當なアルコールによってエーテル化したものも使用でき、エーテル化に用いられるアルコールの例としては、メチルアルコール、エチルアネコール、n-ブロピルアルコール、i-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、2-エチルヘキサノール等が挙げられる。これらのアミノ樹脂は、1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0037】本発明のポリエステルアミド共重合体を用いたラミネート用接着剤組成物は、必要に応じて顔料及び溶剤を常法により混合して調製される。

【0038】前記顔料は、必要に応じて適宜選択され、特に限定されるものではないが、例えば、白色の二酸化チタン、あるいは炭酸カルシウム等の体质顔料等が代表的なものとして挙げることができる。

【0039】また、前記溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、4,4'-ジメチル-2-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-メチル-3-ヘキサノン、5-メチル-2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、3-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン、シクロヘキサノン、2-アセチルシクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン等のケ

トン系溶剤；メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、i-ブロピルアルコール、i-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ベンジルアルコール等のアルコール系溶剤等を挙げる事ができる。場合によっては、酢酸エステル系、アミド系溶剤も使用できる。

【0040】これらの溶剤は、1種または2種以上を混合して使用できるが、本発明においては、芳香族炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤及びアルコール系溶剤の混合系溶剤が好ましく、特に、キシレン、トルエン、ブチルアルコール、プロピルアルコール、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等の混合物が好ましく用いられる。

【0041】本発明のポリエステルアミド共重合体を用いたラミネート用接着剤組成物には、更に必要に応じて、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤、防黴剤（防カビ剤）、増粘剤、可塑剤、接着付与剤である分散タイプのポリエチレン微粒子及び前記溶剤に可溶性の公知のポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ビニル系樹脂、アクリル樹脂等から選ばれる1種又は2種以上の混合物も使用できる。ここで述べるポリエチレン微粒子としては、低密度ないし高密度のいずれのポリエチレン微粒子であってもよく、通常、平均粒子径が1~50μm、融点80~140℃のものが使用される。また、ポリエチレン微粒子は、酸化などにより変性されたものであってもよい。

【0042】
【発明の効果】本発明のポリエステルアミド共重合体を用いたラミネート用接着剤組成物をポリエステルフィルムに代表されるプラスチックフィルムのラミネート金属板に用いた場合、このラミネート金属板から加工されたコーヒー、ジュース等の飲料缶の如き金属缶は、蒸気殺菌処理（レトルト処理）後においても、金属板とポリエステルフィルムとの間に十分な密着性を保持し、かつ水蒸気の透過によるラミネート層の白化現象を生じる事もなく、優れた耐食性と装飾性を付与するものである。また、本発明のポリエステルアミド共重合体及びそれを用いたラミネート用接着剤組成物中には、野生生物やヒトの内分泌（ホルモン）に対して攪乱作用があるのではないかとの疑いのある化合物（例えばビスフェノールAを含有または骨格に持つ化合物など）を含有しない、環境にやさしい材料となっており、金属缶用途以外の分野で使用されている種々のプラスチックフィルムのラミネート接着剤として幅広く使用できる。

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例、比較例に用いた各成分の詳細及び試験方法、評価を例示するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り、これに制約されるものではない。ここで述べる実施例及び比較例における「部」及び「%」は重量基準である。

【0044】実施例及び比較例における評価は、次のようにして行った。

<ポリエステルアミド共重合体の評価>

(1) 末端カルボキシル基濃度(以下酸価と省略する)及びアミノ基濃度(以下アミン価と省略する)の測定酸価は、試料1gをベンジルアルコール50gに溶解し、1/10NのKOHメタノール溶液でフェノールフタレン指示薬を用いて滴定し、またアミン価は、試料1gをフェノール/メタノール混合溶液50gに溶解し、1/10N塩酸メタノール溶液でプロムフェノールブルー指示薬を用いて滴定し、それぞれの価を樹脂1g当たりのKOHのmg数で表した。

【0045】(2) 末端ヒドロキシル基濃度(以下水酸基価と省略する。)の測定

水酸基価は、試料1~6gをアセチル化試薬(ピリジン25gに無水酢酸を1%溶解させたもの)に加熱溶解させた後、1/2NのKOHイソプロパノール溶液を用いて滴定し、樹脂1g当たりのKOHのmg数で表した。

【0046】<ポリエステルアミド共重合体を用いたラミネート接着剤組成物の評価>

(1) 耐レトルト性試験

ラミネート金属板をオートクレーブに入れて、(A)1.4気圧及び125℃または(B)2気圧及び135℃の条件で、各々30分間水蒸気曝露を行った後、ラミネート層の密着性及び白化状態を目視により観察し、異常が全く認められない場合を良好(○)、異常が多少認められたが実用可能な場合を普通(△)、実用レベルを超える異常が認められた場合を不良(×)として、評価した。

【0047】(2) 紋り試験

ラミネート鋼板を、深紋りエリクセン成型機を用い、直 径25mm×高さ8mmに常温で紋り加工を行ったのち、オートクレーブに入れて、前記(A)または(B)の条件で、各々30分間水蒸気曝露を行って、ネック部の外観を目視により観察し、異常が全く認められない場合を良好(○)、異常が多少認められたが実用可能な場合を普通(△)、実用レベルを超える異常が認められた場合を不良(×)として、評価した。

【0048】(3) プレス試験

ラミネート鋼板を、プレス成型機を用い、直径50mm

×5mmに、常温でプレス加工を行ったのち、オートクレーブに入れて、前記(A)または(B)の条件で、各々30分間水蒸気曝露を行って、ネック部の外観を目視により観察し、異常が全く認められない場合を良好

(○)、異常が多少認められたが実用可能な場合を普通(△)、実用レベルを超える異常が認められた場合を不良(×)として、評価した。

【0049】<ポリエステルアミド共重合体の製造例>

【製造例1】攪拌機、窒素導入口及び留去管を取り付けた1000mlの4口フラスコに、重量比でポリアミド単位(a-1)/ポリアミド単位(a-2)=80/20になるようにアゼライシン酸141.3重量部、Propol 1009(ユニケマ社製C36ダイマー酸)57.2重量部、イソホロジアミン128.0重量部及びヘキサメチレンジアミン9.7重量部を一度に配合した後、窒素ガス下、反応水を留去させながら250℃まで徐々に昇温した。この温度に30分間保った後、160mmHgまで減圧し末端カルボキシル基濃度40mg KOH/gのコポリアミド(a)が得られた。この温度でこの系に、重量比でコポリアミド成分(a)/ポリエステル成分(b)=70/30になるようにアゼライシン酸34.5重量部、ダイマージオールとしてPropol 2033(ユニケマ製)110.1重量部、酸化防止剤としてN,N'-ヘキサメチレンビス(3,3-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマイド)(製品名イルガノックス1098、旭チバ製)0.9重量部及びエステル化触媒としてテトラブトキシチタネット0.9重量部を添加し、再び250℃まで徐々に昇温した。250℃に到達した時点から減圧を開始し、最終的には1~2mmHgまで減圧することにより反応を進めた。3時間後末端ヒドロキシル基濃度5.3mg KOH/g、重合脂肪酸の構成成分が34.8%の淡黄色透明な目的とするポリエステルアミド共重合体TK-1が得られた。

【0050】製造例1と同様の方法で、表1に従いポリエステルアミド共重合体TK-2~TK-11を製造した。表2に示すように、製造例2~7のTK-2~TK-7は、実施例3~8で使用し、製造例8~11のTK-8~TK-11は比較例1~4で使用した。TK-8はポリアミド単位(a-2)が存在しない場合の例であり、TK-9は(a-1)/(a-2)が40/60よりも小さい場合の例であり、TK-10は末端官能基濃度が30mg KOH/gを超える場合の例であり、TK-11は末端官能基濃度が小さすぎる場合の例を示している。

【表1】

	製造例										
	1 TK-1	2 TK-2	3 TK-3	4 TK-4	5 TK-5	6 TK-6	7 TK-7	8 TK-8	9 TK-9	10 TK-10	11 TK-11
ポリエスチラミド共重合体											
ポリエスチラミド共重合体組成比											
コボリアミド成分[a]	70	70	60	60	90	90	70	40	90	70	70
ポリエスチル成分[b]	30	30	40	40	10	10	30	60	10	30	30
コボリアミド成分[b]組成比											
ポリアミド単位[a-1]	80	80	50	90	80	50	80	100	30	80	80
ポリアミド単位[a-2]	20	20	50	10	20	50	20	0	70	20	20
共重合体[A]の末端基量と濃度	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-COOH	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH
mgKOH/g	5.3	9.2	20.8	12.4	1.2	9.8	10.2	9.7	10.1	34.8	0.08
重合體構成及び特種体構成量	34.8	36.8	60.0	35.5	20.3	43.1	36.4	43.6	50.8	43.6	33.1
溶離性(10%固形分/IPA/MEK) _{in} *	○	○	○	○	○	○	○	○~△	○	○	○
ポリエスチラミド共重合体の組成											
コボリアミド成分[a]											
Prropol0009(C36ダイマー酸)	57.2			23.7	30.7		56.5			53.7	53.7
Prropol004(C44ダイマー酸)		48.4	121.7			159.5					
アゼライン酸	141.3	130.8	80.6	137.5	197.2	111.7	137.3	99.3	217.8		
ドテカニ酸							17.1	63.1			
ヘキサメチレンジアジン	9.7						124.6	89.8			
イソホロジアジン	128.0	65.3	90.3	53.8	168.6	66.5		56.1			
ビス[4,4'-アゼラミン]クロロキシルメタ								69.3			
ポリエスチル成分[b]											
アゼライン酸	34.5	34.5	46.0	49.5	23		116.2	69.1	11.5	34.5	34.5
Prropol009(C36ダイマー酸)											
Prropol004(C44ダイマー酸)							39.2	199.2	33.2	186.1	99.8
Prropol2033(C36ジオール)	110.1	132.8	204.8	146.6	68.5	2.5	7.0	19.7			
1,4ブタンジオール							2.0	2.4			
ネオベニチルグリコール											
酸面防止剤											
イルガノックス#1098	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
触媒											
テトラブトキシチタナート	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
ステアリン酸ジコニル											

【0051】

【実施例1】前記で製造例1で合成したポリエスチラム共重合体TK-1を用いて、下記及び表2の配合に従い常法によりラミネート接着剤組成物Aを調整した。

ラミネート接着剤組成物A

ポリエスチラミド共重合体TK-1

45部

(トルエン/イソプロパノール=1/1, 固形分40%溶液)

ブロックイソシアネート化合物

5部

(商品名ディスマジュールTPLS2957;住友バイエル社製)

19

二酸化チタン
シクロヘキサン
メチルエチルケトン

【0052】次いで、得られたラミネート接着剤組成物Aをラミネート用ポリエステルフィルムに固形分として2g/m²塗布した。このラミネート用ポリエステルフィルムとしては、無地フィルムと缶外装用途に使用されているグラビアインキ((株)T&K TOKA製)を塗布した物を使用した。塗布後、このフィルムを190℃の熱ロールによりクロム処理鋼板に熱圧着させ、220±5℃で焼付を行って、ポリエステルフィルムラミネート鋼板を得た。このようにして得られたポリエステルフィルムラミネート鋼板は、前記評価方法に従い、耐レトルト性、絞り性及びプレス適性について試験した。この結果を表3に示した。

20

30部
12.5部
12.5部

【0053】

【実施例2～8、比較例1～5】実施例1と同様に、表2の配合に従い、常法によりラミネート接着剤組成物B～Mを調整した。

【0054】次いで、得られたラミネート接着剤組成物B～Mを用いて、実施例1と同様に、ポリエステルフィルムラミネート鋼板を得た。このようにして得られたポリエステルフィルムラミネート鋼板は、前記評価方法に従い、耐レトルト性、絞り性及びプレス適性について試験した。この結果を表3に示した。

【表2】

10

ラミニート接着剤組成物、塗墨部	墨厚										比較例				
	1 A	2 B	3 C	4 D	5 E	6 F	7 G	8 H	1 I	2 J	3 K	4 L	5 M		
ポリエステルアミド共重合体	45	45													
TK-1 ポリエステルアミド共重合体 (トルエン/イソプロパノール=1/1、固形分40%溶液)															45
TK-2 ポリエステルアミド共重合体 (トルエン/イソプロパノールエチルエーテル=1/1/1、固形分40%溶液)															
TK-3 ポリエステルアミド共重合体 (トルエン/イソプロパノールエチルエーテル=1/1/1、固形分40%溶液)															
TK-4 ポリエステルアミド共重合体 (トルエン/イソプロパノールエチルエーテルエチルケトン=1/1/1、固形分40%溶液)															
TK-5 ポリエステルアミド共重合体 (トルエン/イソプロパノールエチルエーテル=1/1/1、固形分40%溶液)															
TK-6 ポリエステルアミド共重合体 (トルエン/イソプロパノールエチルエーテル=1/1/1、固形分40%溶液)															
TK-7 ポリエステルアミド共重合体 (トルエン/イソプロパノールエチルエーテル=1/1/1、固形分40%溶液)															
TK-8 ポリエステルアミド共重合体 (トルエン/シクロヘキサン/メチルヒュクルケトン=1/1/1、固形分18%溶液)															
TK-9 ポリエステルアミド共重合体 (トルエン/イソプロパノールエチルエーテル=1/1/1、固形分40%溶液)															
TK-10 ポリエステルアミド共重合体 (トルエン/イソプロパノールエチルエーテルエーテル=1/1/1、固形分40%溶液)															
TK-11 ポリエステルアミド共重合体 (トルエン/シクロヘキサン/メチルヒュクルケトン=1/1/1、固形分18%溶液)															
体质用料															
二酢酸チタン	30	30	30												
溶剤															
シクロヘキサン	27.5	12.5	12.5	12.5	12.5	20.0	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	27.5
メチルエチルケトン	27.5	12.5	12.5	12.5	12.5	20.0	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	27.5
ブロックイソシアネート化合物															
テイスモジュールTPS2957(住友/イエルウレタン社製)* ¹	5	0.5	5	5	5	1	5	5	5	5	5	5	5	5	
サイアル370(三井サイディング社製)* ²															

*1ヘキサメチレンジソシアノートの還元三量体のイダブネート基を一カプロラクタムでブロックした化合物

*2メチルエーテル化マニン脂脂: 固形分88%品

【表3】

試験項目	耐レトロト試験		密着性		自化状態		絞り性		プレス試験		塗工性
	(A)	(B)									
水蒸気曝露条件 の有無	有	無	有	無	有	無	有	無	有	無	X(安定性悪い)
インキ層 実施例1	△○○○○○△○○	×××××	○○○○○○○○○	××××△	○○○○○○○○○	××××△	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	10
実施例2	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	20
実施例3	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	30
実施例4	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	
実施例5	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	
実施例6	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	
実施例7	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	
実施例8	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	
比較例1	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	
比較例2	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	
比較例3	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	
比較例4	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	
比較例5	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	○○○○○○○○○	×△×△○	

フロントページの続き

(72) 発明者 吉村 彰

東京都板橋区泉町20番4号 株式会社ティ
ー・アンド・ケイ東華内

(72) 発明者 関 光

埼玉県入間郡三芳町竹間沢253-2 富士
化成工業株式会社技術研究所内

(72) 発明者 藤本 元弘

埼玉県入間郡三芳町竹間沢253-2 富士
化成工業株式会社技術研究所内

F ターム(参考) 4F211 AA24 AA29 AD03 AD05 AD08
AG01 AG08 AH55 TA03 TC05
TD11 TN44 TQ03
4J040 EB112 EB132 EB142 ED051
EF332 EG021 GA05 GA07
HB03 HB09 HB10 HB15 HB19
HB31 HC11 JA02 JB02 KA16
KA23 LA06 LA07 LA11 MA02
NA05 NA06 NA22 PA30

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012844
 (43)Date of publication of application : 15.01.2002

(51)Int.Cl.

C09J177/12
 B29C 65/48
 C09J161/20
 C09J175/04
 // B29L 9:00

(21)Application number : 2000-198741

(71)Applicant : T & K TOKA CO LTD
 FUJI KASEI KOGYO CO LTD

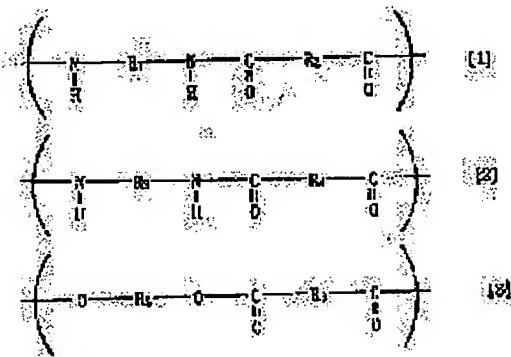
(22)Date of filing : 30.06.2000

(72)Inventor : FURUKAWA MASANORI
 YOSHIMURA AKIRA
 MON HIKARI
 FUJIMOTO MOTOHIRO

(54) ADHESIVE COMPOSITION FOR LAMINATE BY USING POLYESTER- AMIDE COPOLYMER**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive composition for laminate not containing a compound with the fear of having hormone-disrupting activities.

SOLUTION: This adhesive composition for the laminate is obtained by using a polymer having 10–90 wt.% constituent component comprising a polymerized fatty acid derived from a natural fatty acid, or a derivative thereof, in the constituent component of a polyester-polyamide copolymer consisting essentially of a polymer obtained by connecting a copolyamide component represented by general formulas [1] and [2] (wherein, R₁ and R₃ are each a nonaromatic diamine residue; R₂ is an aromatic dicarboxylic acid residue; and R₄ is a dimmer acid residue) to a polyester component represented by general formula [3] (wherein, R₅ is a nonaromatic diol residue; and R₆ is a residue of a dicarboxylic acid or a dimmer acid) by an ester or amide bond, and having 0.1–30 mg-KOH/g terminal functional group concentration, and a cross-linking agent capable of reacting with the terminal functional group of the polymer.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JAPANESE [JP,2002-012844,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS
EXAMPLE

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

NOTICES

JP0 and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

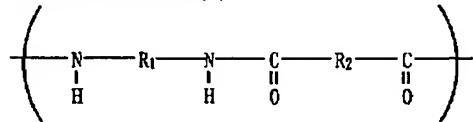
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

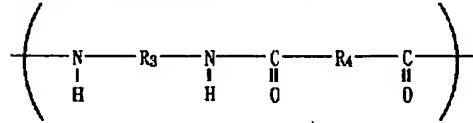
[Claim(s)]

[Claim 1] A copoly amide component with the polyamide unit (a-2) expressed with the polyamide unit (a-1) expressed with a general formula (1), and a general formula (2) (a)

General formula (1)

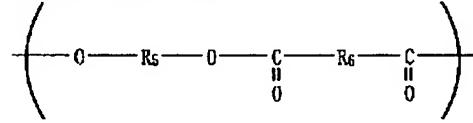


[-izing 1] general formula (2)



[-izing 2] (or [that R1 and R3 in a formula are the same] — or the aliphatic series diamine of different carbon numbers 6–44 — and — or the residue of the diamine frame chosen from one sort or two sorts or more of mixture of alicycle group diamine is expressed.) R2 expresses the dicarboxylic acid residue chosen from one sort or two sorts or more of mixture, the aliphatic series of carbon numbers 6–22, or aromatic series dicarboxylic acid. R4 expresses the polymerization fatty-acid residue chosen from one sort or two sorts or more of mixture, the polymerization fatty acid which uses the dimer acid (dimerization fatty acid) of carbon numbers 20–48 as a principal component, and this derivative. Polyester component which has the repeat unit expressed with a general formula (3) (b)

General formula (3)



[-izing 3] (R5 in a formula expresses the diol residue chosen from one sort or two sorts or more of mixture of the permutation of carbon numbers 2–54, unsubstituted aliphatic series, or alicycle group diol.) R6 The aliphatic series of carbon numbers 6–22 or the dicarboxylic acid residue chosen from one sort or two sorts or more of mixture of aromatic series dicarboxylic acid — and — or the polymerization fatty-acid residue chosen from one sort or two sorts or more of mixture, the polymerization fatty acid which uses the dimer acid (dimerization fatty acid) of carbon numbers 20–48 as a principal component, and this derivative, is expressed. Among this component of the polyester amide copolymer obtained, this polymerization fatty-acid residue, At least one sort of the residue part of this diol residue or this diamine frame The unit originating in the component which consists of a polymerization fatty acid which uses as a principal component the dimer acid (dimerization fatty acid) of the carbon numbers 20–48 guided from the natural fatty acid, and/or its derivative As opposed to the 100 weight sections of the polyester amide copolymer [A] contained ten to 90% of the weight at a component rate of this copolymer The adhesives constituent for a lamination characterized by containing at least any one sort of end functional groups of this polyester amide copolymer [A], and 0.01 – 20 weight section of the cross linking agent [B] which can react as an indispensable component.

[Claim 2] The adhesives constituent for a lamination according to claim 1 using the polyester amide copolymer with which a copolymerization ratio with the polyamide unit (a-2) expressed with the polyamide unit (a-1) expressed with the general formula (1) in a copoly amide component (a) and a general formula (2) is characterized by consisting of the range of 95 / 5 – 40/60-fold quantitative ratio by the weight ratio.

[Claim 3] A copolymerization ratio with the polyester component (b) expressed with a copoly amide component (a) and a general formula (3) Consist of the range of 95 / 5 – 50/50 by the weight ratio, and this copoly amide component (a) and a polyester component (b) connect by the ester bond or amide association. Or a reaction halt is carried out by the carboxyl group. the chain formed continuously — at least — a piece end group — hydroxyl — and — The adhesives constituent for a lamination according to claim 1 or 2 using the polyester amide copolymer characterized by the end functional-group concentration being in the range of 0.1 – 30 mgKOH/g.

[Claim 4] the polyester component (b) expressed with a general formula (2) — the permutation of at least one sort of carbon numbers 2–6, or unsubstituted aliphatic series diol — and — or either of claims 1–3 using the polyester amide copolymer characterized by consisting of a polymerization fatty acid which uses the dimer acid (dimerization fatty acid) of an alicyclic diol component and carbon

THIS PAGE BLANK (USPTO)

numbers 20-48 as a principal component, and an ester derivative — the adhesives constituents for a lamination of a publication. [Claim 5] Claims 1-3 using the polyester amide copolymer characterized by the polyester component (b) expressed with a general formula (2) consisting of dimer diols guided from the polymerization fatty acid which uses the aliphatic series dicarboxylic acid of carbon numbers 6-22 or aromatic series dicarboxylic acid, and the dimer acid (dimerization fatty acid) of the ester derivative component and carbon numbers 20-48 as a principal component are the adhesives constituents for a lamination of a publication either.

[Claim 6] Claims 1-5 using the polyester amide copolymer with which a polyester amide copolymer is characterized by being meltable 10% of the weight or more as a nonvolatile matter at general-purpose partially aromatic solvents, such as an aromatic hydrocarbon system, an alcoholic system, and a ketone system, are the adhesives constituents for a lamination of a publication either.

[Claim 7] The adhesives constituent for a lamination according to claim 1 using the polyester amide copolymer characterized by containing at least one sort chosen from the organic compound and amino resin with which this cross linking agent has the blocked isocyanate radical as an indispensable component.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is concerned with the adhesives constituent for a lamination using the suitable polyester amide copolymer for the lamination to the metal plate of plastic film, and is to a can, To the metal can like the drink can to which drinks, such as coffee and juice, are paid etc., corrosion resistance, Are useful to adhesion of the polyester film for a lamination used in order to give fanciness etc. to the partially aromatic solvent of an aromatic hydrocarbon system, an alcoholic system, and a ketone system by fusibility It is related with offering the adhesives constituent for a lamination using the polyester amide copolymer which does not contain a compound with the misgiving of an internal secretion (hormone) disturbance operation of wildlife or Homo sapiens and which gives the outstanding corrosion resistance and fanciness.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to give corrosion-proof and fanciness to the external surface of the metal can like the drink can to which drinks, such as coffee and juice, are paid conventionally or to display contents, generally paint and printing are performed.

[0003] When performing such paint and printing, conventionally, the primer (White coat) was given to the metal plate, offset printing was performed on it, and the method which processes into a metal can the paint metal plate which gave top coat (clear coat) further was adopted. However, printing had to be performed at each process, desiccation and hardening of a coating or printing ink had to be promoted, and great time amount and energy were required of such a method.

[0004] Then, it replaces with said method, the polyester film printed by the gravure method by beforehand [the polyester film and beforehand] are the ingredient broadly used in the field of food packing from the former is laminated in a metal plate, the approach of creating a lamination metal plate is developed, it is beginning to be put in practical use, and by this approach, down stream processing becomes less than said method, and there is an advantage that improvement in productivity and reduction of cost can be aimed at.

[0005] In order to make this useful polyester film lamination metal plate, various approaches are proposed that the adhesives on which layers are usually pasted up are required, and are looked at by JP,5-43859,A, JP,8-3533,A, JP,8-81648,A, JP,9-286969,A, JP,9-235538,A, the patent official report No. 2834346, etc.

[0006] As the laminating approach of the polyester film which uses such adhesives, and a metal plate, although approaches, such as a dry lamination, wet lamination, and hot melt lamination and an extrusion lamination, are learned, the solvent mold dry lamination method is used widely in the scene where high quality like the external surface of the metal can like the drink can to which drinks, such as coffee and juice, are paid is required. Therefore, as an ingredient of the adhesives which suit this method, the thing stably meltable to the general-purpose solvent of an aromatic hydrocarbon system, an alcoholic system, and a ketone system has been a requirement.

[0007] however , the case where the metal can processed from the polyester film lamination metal plate obtained in the laminating in the solvent mold dry lamination method using the above well-known adhesives perform steamy sterilization processing (retorting) — the large part of deformation like the neck section — it be — between polyester film and adhesives or adhesives , and a metal — exfoliation be caused to the wooden floor , and the steam penetrated in the lamination layer and there be a problem of albinism occur .

[0008] Moreover, problem institution is carried out and the misgiving whether a disturbance operation has a certain kind of chemical to the internal secretion (hormone) of wildlife or Homo sapiens is beginning to be earnestly discussed by recently in various scenes. For this reason, also in the scene of the adhesives for making the polyester film lamination metal plate for metal cans like the drink can to which drinks, such as coffee and juice, are paid, with the above-mentioned well-known adhesives, the compounds (for example, compound which has bisphenol A in content or a frame) which have the misgiving of a disturbance operation to the internal secretion (hormone etc.) of wildlife or Homo sapiens are contained, and immediate development of the adhesives by the ingredient which does not contain a compound with such misgiving is desired.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is meltable to general-purpose partially aromatic solvents, such as an aromatic hydrocarbon system, an alcoholic system, and a ketone system. Adhesion sufficient between a metal plate and polyester film is held after steamy sterilization processing (retorting) of the metal can processed from the polyester film lamination metal plate. And the albinism of the lamination layer by transparency of a steam is prevented. The polyester amide copolymer which does not contain compounds (for example, compound which has bisphenol A in content or a frame) with the misgiving whether there is any disturbance operation to the internal secretion (hormone) of wildlife or Homo sapiens It aims at offering the adhesives constituent for a lamination used with the cross linking agent.

[0010]

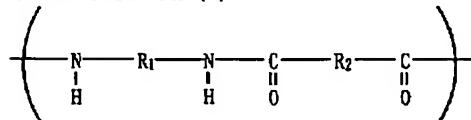
[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain the above-mentioned purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, it is guided from a natural fatty acid. **, Use the dimer acid (dimerization fatty acid) of carbon numbers 20-48 as a principal component at least. The polyester amide copolymer which copolymerized the indispensable amount of the polymerization fatty acid excellent in a water resisting property and toughness (flexibility) and/or this derivative from the specific copoly amide component

THIS PAGE BLANK (USPTO)

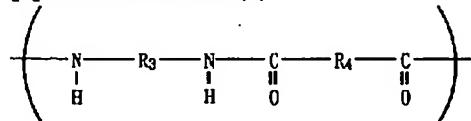
made into the constituent and the specific polyester component agrees for said purpose. It came to complete a header and this invention for the ability of the adhesives constituent for a lamination using the end functional group of this polyester amide copolymer and this polyester amide copolymer, and the cross linking agent which can react as an indispensable component to solve the above-mentioned technical problem.

[0011] That is, this invention relates to the adhesives constituent for a lamination which contains the polyester amide copolymer obtained by copolymerization with the polyester component (b) expressed with a copoly amide component (a) and a general formula (3) with the polyamide unit (a-2) expressed with the polyamide-unit (a-1) expressed with the [A] general formula (1), and a general formula (2), and a cross linking agent as an indispensable component—the residue originating in the polymerization fatty acid which uses as a principal component the dimer acid (dimerization fatty acid) of the carbon numbers 20–48 guided to this copolymer from the natural fatty acid at least into this constituent, and/or this derivative (dimer diol and dimer diamine are also contained in a derivative)—a configuration—it carries out comparatively and contains in 10 – 90% of the weight of the range. Moreover, this copolymer as this adhesives component is characterized by not containing compounds (for example, compound which has bisphenol A in content or a frame) with the misgiving whether is it meltable to general-purpose partially aromatic solvents, such as an aromatic hydrocarbon system, an alcoholic system, and a ketone system, and there is any disturbance operation to the internal secretion (hormone) of wildlife or Homo sapiens. These adhesives receive the polyester amide copolymer 100 weight section. [B] Any one sort of end functional groups of a polyester amide copolymer [A], and the cross linking agent 0.01 which can react – 20 weight sections are contained as an indispensable component at least. The metal can processed from the polyester film lamination metal plate which carried out the laminating with these adhesives It is characterized by the thing for which the outstanding corrosion resistance and fanciness can be given, such as holding adhesion sufficient between a metal plate and polyester film after steamy sterilization processing (retorting), and preventing the albinism of the lamination layer by transparency of a steam.

General formula (1)

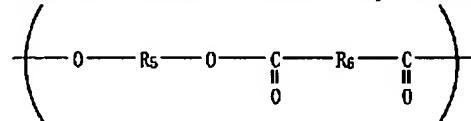


[1] General formula (2)



[2] General formula (3)

or [that R1 and R3 in a formula are the same] — or the aliphatic series diamine of different carbon numbers 6–44 — and — or the residue of the diamine frame chosen from one sort or two sorts or more of mixture (that is, it means that R1 or R3 is the same residue or different residue, and obtains) of alicycle group diamine is expressed. R2 expresses the dicarboxylic acid residue chosen from one sort or two sorts or more of mixture, the aliphatic series of carbon numbers 6–22, or aromatic series dicarboxylic acid. R4 expresses the polymerization fatty-acid residue chosen from one sort or two sorts or more of mixture, the polymerization fatty acid which uses the dimer acid (dimerization fatty acid) of carbon numbers 20–48 as a principal component, and this derivative. General formula (3)



[3] (R5 in a formula expresses the diol residue chosen from one sort or two sorts or more of mixture of the permutation of carbon numbers 2–54, unsubstituted aliphatic series, or alicycle group diol.) the dicarboxylic acid residue as which R6 is chosen from one sort or two sorts or more of mixture, the aliphatic series of carbon numbers 6–22, or aromatic series dicarboxylic acid, — and — or the polymerization fatty-acid residue chosen from one sort or two sorts or more of mixture, the polymerization fatty acid which uses the dimer acid (dimerization fatty acid) of carbon numbers 20–48 as a principal component, and this derivative, is expressed.

[0012] Hereafter, the polyester amide copolymer of this invention and the adhesives constituent for a lamination using it are explained to a detail.

[0013] The following compound is mentioned to the concrete raw material of the copoly amide component [A] of the polyamide unit (a-1) and polyamide unit (a-2) which are used for this invention.

[0014] The aliphatic series diamine of carbon numbers 6–44 used per polyamide (a-1) — and — or — As alicycle group diamines For example, a hexamethylenediamine, a tetramethylenediamine, nonamethylene diamine, Undecamethylene diamine, dodeca methylene diamine, methyl pentamethylene diamine, 2, 2, a 4(or 2, 4, 4)-trimethyl hexamethylenediamine, Aliphatic series diamines, such as dimer diamine guided from the polymerization fatty acid of carbon numbers 20–48, Alicycle group diamines, such as screw-(4 and 4'-amino cyclohexyl) methane, meta-xylylene diamine, PARAKI silylene diamine, isophorone diamine, and norbornane diamine, etc. may be mentioned, and you may be one sort or two sorts or more of mixture. In order to make the solubility to the general-purpose solvent of the target polyester amide copolymer, and a mechanical property discover especially, it is desirable to use one sort or two sorts or more of mixture of alicycle group diamines for an indispensable component.

[0015] As the aliphatic series or the aromatic series dicarboxylic acid, and these ester derivatives of the carbon numbers 6–22 used per polyamide (a-1) For example, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, Dodeca diacid, a hexadecane dione acid, an eicosane dione acid, an eicosa diene diene dione acid, Diglycolic acid, 2 and 2, a 4-trimethyl adipic acid,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

xylene dicarboxylic acid, 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, these ester derivatives, etc. may be mentioned, and you may be one sort or two sorts or more of mixture. In order to make the solubility to the general-purpose solvent of the target polyester amide copolymer, and a mechanical property discover especially, one sort or two sorts or more of mixture chosen from an azelaic acid, a sebacic acid, and dodeca diacid is used suitably.

[0016] the aliphatic series diamine of carbon numbers 6-44 used a polyamide unit (a-2) — and — or one sort or two sorts or more of mixture chosen as alicycle group diamines from the diamines illustrated per polyamide (a-1) is used suitably.

[0017] The polymerization fatty acid which carried out the polymerization of the a little salt machine nature unsaturated fatty acid which mainly has the double bond or triple bond of carbon numbers 10-24 more than a piece, and obtained it as the polymerization fatty acid which uses as a principal component the dimer acid (dimerization fatty acid) of carbon numbers 20-48 used a polyamide unit (a-2), and its derivative is used. The polymerization fatty acids which carried out the polymerization from the oleic acid which refined natural brute vegetable oil fatty acids, such as a soybean-oil fatty acid, taloil fatty acid, and an oleum rapae fatty acid, and these as an example, linolic acid, an erucic acid, etc., and these ester derivatives are mentioned.

[0018] Although the polymerization fatty acid marketed usually uses dimer acid (dimerization fatty acid) as a principal component and otherwise contains the fatty acid of a raw material, and the fatty acid beyond trimerizing, that [its] to which it was 95% or more preferably, and the dimer acid (dimerization fatty acid) content hydrogenated, and lowered whenever [partial saturation] 70% or more is desirable. Especially, commercial items, such as Puri Paul 1004 and 1009, Puri Paul 1010 (above Uniqema make), and the en pole 1008 (cog varnish company make), are desirable. Of course, such mixture and an ester derivative are also used.

[0019] As for the copoly amide component (a) used for this invention, copolymerization of the copolymerization ratio of a polyamide unit (a-1) and a polyamide unit (a-2) is carried out in 95 / 5 - 40/60 by the weight ratio. Preferably, it is desirable that the copolymerization ratio of a polyamide unit (a-1) / polyamide unit (a-2) is in the range of 90 / 10 - 50/50 by the weight ratio. Since the compatibility of a copoly amide component (a) and a polyester component (b) will worsen and will become it is hard and weak if the copolymerization ratio of a polyamide unit (a-1) / polyamide unit (a-2) becomes larger than 95/5 by the weight ratio, about [that the polyester amide copolymer made into the purpose is not obtained] and solubility will also fall, and it is not desirable. Moreover, if the copolymerization ratio of a polyamide unit (a-1) / polyamide unit (a-2) exceeds 40/60 by the weight ratio, coherent [of a copoly amide component] (crystallinity) falls, and the adhesive property of the lamination adhesives using the obtained polyester amide copolymer and retort nature fall, and it is not desirable.

[0020] As the permutation of carbon numbers 2-54 or the unsubstituted aliphatic series used for the polyester component (b) of this invention, or alicycle group diols For example, ethylene glycol, 1, 2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,5-pantanediol, 1,6-hexanediol, 1, 7-heptane diol, 1, 8-octanediol, 1, 9-nonane diol, 1, 10-Decan diol, 1, 12-dodecane diol, 3-methyl-1,5-pantanediol, The 2-methyl-2, 4-pantanediol, 2 and 2, 4-trimethyl-1, 3-pantanediol, 2, 4-heptane diol, 2, and 2-diethyl-1,3-propanediol, 2-methyl-2-propyl-1,3-propanediol, 2-ethyl-1, 3-hexandiol, Aliphatic series polyhydric alcohol, such as 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol, A cyclopentadiene -1, 2-diol, a cyclohexane -1, 3-diol, The dimer diol which returned alicycle group polyhydric alcohol, such as a cyclohexane -1, 4-diol, a cyclohexane -1, and 4-dimethanol, and dimer acid (dimerization fatty acid) may be mentioned, and you may be one sort or two sorts or more of mixture. In order to make the solubility to the general-purpose solvent of the target polyester amide copolymer, and a mechanical property discover especially, one sort or two sorts or more of mixture chosen from ethylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, dimer diol, etc. is used preferably. As dimer diol which is the derivative of the polymerization fatty acid used especially preferably, commercial items, such as Beth Paul HP-1000 (Toagosei make), Pripol2033 (Uniqema make), and SpeziolC 36/2 (cog varnish company make), are mentioned. On these specifications, when indicating it as "the derivative of a polymerization fatty acid", the above dimer diols may be included.

[0021] One sort or two sorts or more of mixture chosen from the compound illustrated as a raw material of a polyamide unit (a-1) and a polyamide unit (a-2) as the aliphatic series of carbon numbers 6-22 or aromatic series dicarboxylic acid used for the polyester component (b) of this invention and these ester derivatives, the polymerization fatty acid which uses the dimer acid (dimerization fatty acid) of carbon numbers 20-48 as a principal component, and this derivative is used suitably.

[0022] Although it is not specified especially if the polyester component (b) of this invention is the system which carried out indispensable amount installation of the polymerization fatty acid which uses dimer acid (dimerization fatty acid) as a principal component into this constituent, or this derivative (dimer diol and dimer diamine are also contained in a derivative) The permutation of carbon numbers 2-6 Or unsubstituted aliphatic series diol It reaches. Or aliphatic series dicarboxylic acid or aromatic series dicarboxylic acid of the polyester component obtained from the polymerization fatty acid which uses the dimer acid (dimerization fatty acid) of alicyclic diol and carbon numbers 20-48 as a principal component, and its ester derivative, and carbon numbers 6-22 And especially the polyester component that consists of dimer diols guided from the polymerization fatty acid which uses the dimer acid (dimerization fatty acid) of the ester derivative and carbon numbers 20-48 as a principal component is desirable.

[0023] However, as for the configuration rate of the polymerization fatty acid contained in a polyester component (b), or this derivative component (dimer diol and dimer diamine are also contained in a derivative), it is desirable that it is in 10 - 90% of the weight of the range in the polyester amide copolymer obtained including the configuration rate of the polymerization fatty acid used of the copoly amide component (a) or this derivative. It is important that the configuration rate of dimer acid (dimerization fatty acid) or this derivative component is in 20 - 80% of the weight of the range in the polyester amide copolymer obtained preferably especially. If there are few polymerization fatty acids in a polyester amide copolymer or configuration rates of this derivative than 10 % of the weight, the solubility over the general-purpose solvent of the polyester amide copolymer obtained will fall, and a water resisting property, flexibility, and an adhesive property will fall greatly. Moreover, if the configuration rate of a polymerization fatty acid or this derivative increases more than 90 % of the weight, coherent [of the obtained polyester amide copolymer] (crystallinity) falls, the adhesive property of the lamination adhesives using this and retort nature fall greatly, and it is not desirable.

[0024] The polyester amide copolymer of this invention has preferably the copolymerization ratio of the copoly amide (component a) / polyester component (b) in the range of 95 / 5 - 50/50 by the weight ratio, and what was copolymerized in 90 / 10 - 60/40 is used suitably still more preferably. If a copoly amide component (a) increases more than 95/5 in this weight ratio to a polyester component

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(b) this profit **** polyester amide copolymer being hard, and it becoming weak, and the polyester film lamination metal plate using this Cracking fine like it is not visible in the big part of deformation like a neck part at the time of processing will occur, much big cracks will occur on the basis of this at the time of steamy sterilization processing (retorting) of a metal can, and it is not desirable. If a polyester component (b) increases more than 50/50 in this weight ratio to a copoly amide component (a) at the same time coherent [of this profit **** polyester amide copolymer] (crystallinity) falls Many ester bonds in a frame which amide association with the adhesion grant effectiveness with a metal plate decreases, and are easy to receive hydrolysis at the time of retorting will be constituted. A blister and albinism are looked at after steamy sterilization processing (retorting) by the metal can processed from the polyester film lamination metal plate using this, and it is not desirable to it.

[0025] an above-mentioned copoly amide component (a) and an above-mentioned polyester component (b) — an ester bond or amide association — connecting — the chain formed continuously — at least — a piece end group — hydroxyl — and — or it is desirable that a reaction halt is carried out by the carboxyl group, and the end group concentration is in the range of 0.1 – 30 mgKOH/g. It is the range of 0.5 – 15 mgKOH/g especially preferably. The molecular weight of a polyester amide copolymer has the end group concentration and the correlation of this polyester amide copolymer, what has low functional-group concentration has large molecular weight, concentration takes for becoming high and molecular weight becomes small. If the end group concentration of this polyester amide copolymer becomes smaller than 0.1 mgKOH/g, this polyester amide copolymer becomes the amount of macromolecules too much, and the lamination adhesives constituent using this becomes [become viscosity and / the uniform laminating to the polyester film of this constituent] difficult and is not desirable. Moreover, if end group concentration becomes larger than 30 mgKOH/g, the molecular weight of this polyester amide copolymer will become small too much, the solvent detached building from the lamination adhesives layer using this will be spoiled, and it will become easy to produce blocking. And the surface result nature after steamy sterilization processing (retorting) of the metal can obtained from the workability of a polyester film lamination metal plate and this metal plate using this falls greatly and is not desirable, either. Especially the molecular weight of each polyamide unit which is the constituent of the polyester amide copolymer used for this invention, a copoly amide component, and a polyester component is not specified, and if the above-mentioned configuration rate (weight ratio) is satisfied, no matter it may be what thing, it can be used.

[0026] The polyester amide copolymer of this invention is compoundable by a well-known approach etc. For example, after advancing said copoly amide constituent by the polycondensation reaction first and compounding a copoly amide with a functional group at the end, it can carry out by the approach of carrying out the polymerization of said polyester constituent etc. under existence of a copoly amide. This polycondensation reaction is carried out by advancing an amidation reaction as a first stage story, and usually advancing an esterification reaction on a second stage story.

[0027] After blending so that the constituent of a polyamide unit (a-1) and a polyamide unit (a-2) may become a predetermined rate, said amidation reaction carries out a temperature up, and it advances a polymerization, removing the water generated by the polycondensation reaction out of a system until end functional-group concentration reaches predetermined concentration in a 180 degrees C – 270 degrees C reaction temperature requirement. As for this copoly amide obtained by said reaction, it is desirable that a reaction halt of the piece end group is carried out by the carboxyl group or the amino group at least.

[0028] Said esterification reaction advances esterification in a 180 degrees C – 270 degrees C reaction temperature requirement, removing the water generated by the polycondensation reaction out of a system, after blending a polyester constituent, so that the ratio of a copoly amide and a polyester constituent with a functional group may become a predetermined rate at said end after amidation reaction termination. After it was desirable to have made it go on in the state of a solution transparent [the reaction of a copoly amide component and a polyester component] and homogeneous, it was uneven and has become muddy, a reaction does not advance efficiently. Thus, in order to make a copoly amide component and a polyester component react efficiently, it is desirable preferably under reduced pressure to advance a reaction by 10 or less mmHg. A reaction rate is small in reaction temperature being less than 180 degrees C, and since the polymerization viscosity of a system becomes high, an efficient polycondensation reaction becomes difficult. On the other hand, if reaction temperature exceeds 270 degrees C, decomposition and a coloring reaction become easy to occur and it is not desirable.

[0029] In said esterification reaction, since a reaction is advanced efficiently, an esterification catalyst can be used. Especially about a catalyst, it is not limited and metal; organometallic compounds, such as a lithium, sodium, a potassium, caesium, MAGURUSHIUMU, calcium, barium, strontium, zinc, aluminum, titanium, cobalt, germanium, a tungsten, tin, antimony, a cerium, boron, manganese, and a zirconium, an organic-acid salt, a metal alkoxide, a metallic oxide, etc. are mentioned. As a more desirable thing, tetrabutoxytitanium, calcium acetate, a carbonic acid zirconium, an acetic-acid zirconium, stearin acid zircons, the diacyl first tin, the second tin of tetraacyl, dibutyl tin oxide, a dibutyl tin JIRAU rate, dibutyltin maleate, tin JIOKUTANOETO, tin tetra-acetate, triisobutylaluminum, tetrabutyl titanate, tetra-propoxy titanate, titanium (oxy-) acetylacetone, diacid-ized germanium, a tungstic acid, antimony oxide, etc. are mentioned. These catalysts may be one sort or two sorts or more of mixture.

[0030] In the polymerization reaction of said polyester amide copolymer, a stabilizer can be used together in order to prevent oxidative degradation, a pyrolysis, and coloring nature from every phase. Especially as such a stabilizer, although not limited For example, N and N'-hexa methylenebis (3 – G t-butyl-4-hydroxy-hydronium thinner MAIDO), Triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 1, 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, Hindered phenolic antioxidants, such as 3 and 9-screw {2-[3-(3-t-butyl-4 hydroxy-5-methylphenyl)-PUROPIONIROKISHI]-1 and 1-dimethyl ethyl}-tetraoxaspiro [2, 4 8, and 10-] [5, 5] undecane, Tris (2, 4-G t-butylphenyl) phosphite, trilauryl phosphite, 2-t-butyl-alpha-(3-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-p-KUMENRUBISU (p-nonylphenyl) phosphite, Thermostabilizers, such as dimyristyl -3, 3'-thiodipropionate, pentaerythrityl tetrakis (3-laurylthio propionate), JITORIDESHIRU -3, and 3'-thiodipropionate, are mentioned. These stabilizers may be one sort or two sorts or more of mixture.

[0031] In the adhesives constituent for a lamination using the polyester amide copolymer of this invention, it is desirable to blend 20 % of the weight with the end functional group of this polyester amide copolymer for the cross linking agent which can react from a cross linking agent 0.01 as an indispensable component to this polyester amide copolymer. It is 0.1 – 15% of the weight of the range still more preferably. by blend a cross linking agent with the adhesives constituent for a lamination using this polyester amide copolymer , also in

THIS PAGE BLANK (USPTO)

severer steamy sterilization processing conditions (retorting .135 degree C , two atmospheric pressures), the metal can which raised more adhesion with the polyester film of the adhesives for a lamination , a metal layer , and an ink layer , and be processed from the polyester film lamination metal plate using this maintain the outstanding adhesive property , swell and have the useful description that a crack and albinism be see . If there are few loadings of a cross linking agent than 0.01 % of the weight, crosslinking reaction with this polyester amide copolymer will not advance, and the retort property made into the purpose will not be acquired. Moreover, the cross linking agent which does not contribute to bridge formation is free, and the retort property of the metal can which will remain in an adhesives layer and was obtained from this metal plate will fall greatly, and is not desirable at the same time the workability of the polyester film lamination metal plate obtained by crosslinking reaction with this polyester amide copolymer progressing too much will fall, if the loadings of a cross linking agent increase more than 20 % of the weight.

[0032] the end hydroxyl of this polyester amide copolymer of the adhesives constituent for a lamination using the polyester amide copolymer of this invention — and — or one sort or two sorts or more of mixture chosen from the organic compound (only henceforth a "blocking isocyanate compound") and amino resin which have a carboxyl group and the isocyanate radical blocked as a cross linking agent which can react is used especially preferably.

[0033] Especially the organic isocyanate compound used as the raw material of said blocking isocyanate compound is not limited, and a well-known compound can be used for it. For example, hexamethylene di-isocyanate, 2 and 2, 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, 1,2-dimethylcyclohexane-3-5-diisocyanate, 1,2-dimethylcyclohexane-3, 6-diisocyanate, 1,3-dimethylcyclohexane-4, 6-diisocyanate, 1,4-dimethylcyclohexane-2, 5-diisocyanate, 1,4-dimethylcyclohexane-2, 6-diisocyanate, isophorone diisocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, diphenylmethane-2, 4'-diisocyanate, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, etc. are desirable.

[0034] Moreover, an adduct with the active hydrogen content compound like low-molecular-weight polyester or water which has a HIJIROKISHIRU radical in the polyether, the piece end, or both ends which has a HIJIROKISHIRU radical in said organic diisocyanate compound, polyhydric alcohol and a piece end, or both ends, or the cyclopolymerization object of said organic diisocyanate compound can be preferably used as an organic isocyanate compound used for manufacture of a block isocyanate compound.

[0035] moreover, as a blocking agent which blocks the isocyanate radical in said organic isocyanate compound For example, a phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2, 3-xlenol, 2, 4-xlenol, 2, 5-xlenol, Phenols, such as 2, 6-xlenol, 3, 4-xlenol, and 3,5-xlenol; Epsilon caprolactam, Lactams, such as delta-valerolactam and gamma-butyrolactam; Methyl alcohol, Ethyl alcohol, n-propyl alcohol, i-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, t-butyl alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol mono-n-butyl ether, The diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, Propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, Alcohols, such as benzyl alcohol; Formaldehyde, an acetaldehyde, The aceto aldoxime, acetoxime, methylethyl ketoxime, diacetylmonoxime, The oximes of a benzophenone oxime and a cyclohexane oxime; activity methylene group content compounds, such as dimethyl malonate, a diethyl malonate, methyl acetoacetate, an ethyl acetoacetate, and an acetylacetone, etc. can be mentioned. These blocking agents can mix and use one sort or two sorts or more.

[0036] As said amino resin, the methylol-ized amino resin chosen by the reaction of amino components, such as a melamine, a urea, benzoguanamine, acetoguanamine, SUTERO guanamine, SUPIRO guanamine, and a dicyandiamide, and an aldehyde is mentioned, for example. Moreover, what etherified KONOMECHI roll-ized amino resin with suitable alcohol can be used, and methyl alcohol, ethyl ANEKORU, n-propyl alcohol, i-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, t-butyl alcohol, 2-ethylhexanol, etc. are mentioned as an example of the alcohol used for etherification. One sort or two sorts or more can be mixed and used for these amino resin.

[0037] If needed, the adhesives constituent for a lamination using the polyester amide copolymer of this invention mixes a pigment and a solvent with a conventional method, and is prepared.

[0038] Although said pigment is chosen suitably if needed and limited especially, extenders, such as a white titanium dioxide or a calcium carbonate, etc. can mention it as a typical thing, for example.

[0039] As said solvent, for example Moreover, benzene, toluene, a xylene, Aromatic hydrocarbons solvents, such as ethylbenzene and a cumene; An acetone, a methyl ethyl ketone, 2-pantanone, 3-pantanone, 2, 4-dimethyl-3 pentanone, Non [4 and 4'-dimethyl-2-pantanone, 2-hexanone, and 3-hexa] 2-methyl-3-hexa non, 5-methyl-2-hexanone, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, 2-methyl-3-heptanone, 5-methyl-3-heptanone, 2,6-dimethyl-4-heptanone, 2-octanone, 3-octanone, Non [2-nona non, / 3-nona non, / 5-nona non, / 2-deca non, / 3-deca] 4-deca non, a cyclohexanone, 2-acetyl cyclohexanone, 2-methylcyclohexanone, 3-methylcyclohexanone, 4-methylcyclohexanone, Ketones, such as cycloheptanone; Methyl alcohol, ethyl alcohol, N-propyl alcohol, i-propyl alcohol, i-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, t-butyl alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol mono-n-butyl ether, Alcohols solvents, such as the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, and benzyl alcohol, etc. can be mentioned. Depending on the case, an acetic-ester system and an amide system solvent can also be used.

[0040] Although one sort or two sorts or more can be mixed and used for these solvents, in this invention, an aromatic hydrocarbons solvent, ketones, and the mixed stock solvent of an alcohols solvent are desirable, and mixture, such as a xylene, toluene, butyl alcohol, propyl alcohol, a methyl ethyl ketone, and a cyclohexanone, is used especially preferably.

[0041] One sort or two sorts or more of mixture chosen as the polyethylene particle and said solvent of the distributed type which are a silane coupling agent, an anti-oxidant, an ultraviolet ray absorbent, a hydrolysis inhibitor, an antifungal agent (antifungal agent), a thickener, a plasticizer, and an adhesion grant agent from the well-known polyester resin of fusibility, polyurethane resin, vinyl system resin, acrylic resin, etc. can also be further used for the adhesives constituent for a lamination using the polyester amide copolymer of this invention if needed. As a polyethylene particle described here, you may be which polyethylene particle of a low consistency thru/or high density, and that whose mean particle diameter is 1-50 micrometers and the melting point of 80-140 degrees C is usually used. Moreover, a polyethylene particle may denaturalize by oxidation etc.

[0042]

[Effect of the Invention] When the adhesives constituent for a lamination using the polyester amide copolymer of this invention is used for the lamination metal plate of the plastic film represented by polyester film, the metal can like drink cans, such as coffee and juice,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

processed from this lamination metal plate gives the outstanding corrosion resistance and faintness, without holding adhesion sufficient between a metal plate and polyester film after steamy sterilization processing (retorting), and producing the albinism of the lamination layer by transparency of a steam. Moreover, into the polyester amide copolymer of this invention, and the adhesives constituent for a lamination using it, it be the environment-friendly ingredient which do not contain compounds (for example, compound which have bisphenol A in content or a frame) with the misgiving whether there be any disturbance operation to the internal secretion (hormone) of wildlife or Homo sapiens, and can be broadly use as lamination adhesives of the various plastic film currently use in fields other than a metal-can application.

[0043]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained concretely. In addition, although the detail of each component used for the example and the example of a comparison and a test method, and evaluation are illustrated, it is not restrained by this unless it deviates from the meaning of this invention. The "section" and "%" in the example and the example of a comparison which are described here are weight criteria.

[0044] Evaluation in an example and the example of a comparison was performed as follows.

The measurement acid number of <evaluation of polyester amide copolymer> (1) end carboxyl group concentration (it abbreviates to the acid number below), and amino-group concentration (it abbreviates to amine ** below), 1g of samples — benzyl alcohol 50g — dissolving — a 1/N [10] KOH methanol solution — a phenolphthalein indicator — using — titrating — moreover, amine ** — 1g of samples — a phenol / 50g of methanol mixed solutions — dissolving — 1/10-N hydrochloric-acid methanol solution — a bromphenol-blue indicator — using — titrating — each ** — mg of KOH per 1g of resin — it expressed with the number.

[0045] (2) a 1/N [after the measurement hydroxyl value of end hydroxyl concentration (it abbreviates to a hydroxyl value below.) made the acetylation reagent (what dissolved the acetic anhydride in pyridine 25g 1%) carry out the heating dissolution of the samples 1-6g / 2] KOH isopropanol solution — using — titrating — mg of KOH per 1g of resin — it expressed with the number.

[0046] A retort-proof [<evaluation of lamination adhesives constituent using polyester amide copolymer> (1)] sex-test lamination metal plate is put into an autoclave, and they are (A)1.4 atmospheric pressure and 125 degrees C or (B)2 atmospheric pressure, and 135-degree C conditions. After performing steam exposure for 30 minutes respectively, the adhesion and the milkiness condition of a lamination layer were observed by viewing, and although fitness (O) and abnormalities were somewhat accepted in the case where abnormalities are not accepted at all, it was evaluated, having used as the defect (x) the case where the abnormalities usually exceeding (**) and practical use level were accepted in the case of being usable.

[0047] (2) Put into an autoclave and perform steam exposure for 30 minutes respectively on condition that the above (A) or (B), after performing spinning for a drawing test lamination steel plate in diameter [of 25mm] x height of 8mm in ordinary temperature using a deep-drawing Erichsen briquetting machine, and it is viewing about the appearance of the neck section. It observed, and although fitness (O) and abnormalities were somewhat accepted in the case where abnormalities are not accepted at all, it was evaluated, having used as the defect (x) the case where the abnormalities usually exceeding (**) and practical use level were accepted in the case of being usable.

[0048] (3) Put into an autoclave and perform steam exposure for 30 minutes respectively on condition that the above (A) or (B), after performing press working of sheet metal for a press test lamination steel plate to diameter 50mmx5mm in ordinary temperature using a press briquetting machine, and it is viewing about the appearance of the neck section. It observed, and although fitness (O) and abnormalities were somewhat accepted in the case where abnormalities are not accepted at all, it was evaluated, having used as the defect (x) the case where the abnormalities usually exceeding (**) and practical use level were accepted in the case of being usable.

[0049] <The example of manufacture of a polyester amide copolymer> [The example 1 of manufacture] it is set to a polyamide unit (a-1) / polyamide unit (a-2) =80/20 in the 1000ml four-lot flask furnished with an agitator, a nitrogen inlet, and distilling-off tubing by the weight ratio — as After blending the azelaic-acid 141.3 weight section, the Pripol1009 (Uniqema C36 dimer acid) 57.2 weight section, the isophorone diamine 128.0 weight section, and the hexamethylenediamine 9.7 weight section at once, the temperature up was gradually carried out to 250 degrees C under nitrogen gas, making reaction water distill off. After maintaining at this temperature for 30 minutes, it decompressed to 160mmHg and the copoly amide (a) of end carboxyl group concentration 40 mgKOH/g was obtained. Set it this system at this temperature, and be set to the copoly amide (component a) / polyester (component b) =70/30 by the weight ratio. The Pripol2033 (Uniqema make) 110.1 weight section was added as the azelaic-acid 34.5 weight section and dimer diol, the tetrabutoxy titanate 0.9 weight section was added as an anti-oxidant as the N and N'-hexa methylenebis (3 3 - G t-butyl-4-hydroxy-hydronium thinner MAIDO) (product name IRUGA NOx 1098, product made from Asahi tiba) 0.9 weight section, and an esterification catalyst, and the temperature up was again carried out gradually to 250 degrees C. Reduced pressure was started from the time of reaching 250 degrees C, and the reaction was advanced by finally decompressing to 1 — 2mmHg. the constituent of 3 hours after end hydroxyl concentration 5.3 mgKOH/g and a polymerization fatty acid — 34.8% of light yellow — polyester amide copolymer TK-1 made into the transparent purpose was obtained.

[0050] By the same approach as the example 1 of manufacture, polyester amide copolymer TK-2-TK-11 were manufactured according to Table 1. As shown in Table 2, TK-2-TK-7 of the examples 2-7 of manufacture were used in the examples 3-8, and TK-8-TK-11 of the examples 8-11 of manufacture were used in the examples 1-4 of a comparison. TK-8 are an example in case a polyamide unit (a-2) does not exist, (a-1)/(a-2) of TK-9 is an example in the case of being smaller than 40/60, TK-10 are an example in case end functional-group concentration exceeds 30 mgKOH/g, and TK-11 show the example when end functional-group concentration is too small.

[Table 1]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ポリエスチルアミド共重合体	製造例										
	TK-1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ポリエスチルアミド共重合体組成比	TK-1	TK-2	TK-3	TK-4	TK-5	TK-6	TK-7	TK-8	TK-9	TK-10	TK-11
コポリアミド成分[a]	70	70	60	60	90	90	70	40	90	70	70
ポリエスチル成分[b]	30	30	40	40	10	10	30	60	10	30	30
コポリアミド成分配分率[α -1]	80	80	50	90	80	50	80	100	30	80	80
ポリアミド単位[α -2]	20	20	50	10	20	50	20	0	70	20	20
共重合体[A]の末端基種と濃度	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-COOH	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH
mg KOH/g	5.3	9.2	20.8	12.4	1.2	9.8	10.2	9.7	10.1	34.8	0.08
重合脂肪酸及び誘導体構成量 重量%	34.8	36.8	60.0	35.5	20.3	43.1	36.4	43.6	50.8	43.6	33.1
溶解性(10%固形分)/IPA/MEKsoh. *	O	O	O	O	O	O	O	O~△	O	O	O
ポリエスチルアミド共重合体の組成											
コポリアミド成分[a]	TK-1	重量部	TK-1	重量部	TK-1	重量部	TK-1	重量部	TK-1	重量部	TK-1
Pripol1009(C36ダイマー-酸)	57.2	48.4	121.7	23.7	30.7	159.5	56.5	56.5	217.8	53.7	53.7
Pripol1004(C44ダイマー-酸)	141.3	130.8	80.6	137.5	197.2	111.7	137.3	99.3	63.1	135.5	135.5
アゼライン酸											
ドテカニ酸	9.7	65.3	90.3	53.8	141.3	124.6	17.1	89.8	56.1	69.3	140.5
ヘキサメチレンジアジミン	128.0	80.6	66.5	168.6							
イソホロジンジアジミン											
ビス-4-(アミニノシクロヘキシル)ジメタン											
ポリエスチル成分[b]	TK-1	重量部	TK-1	重量部	TK-1	重量部	TK-1	重量部	TK-1	重量部	TK-1
アゼライン酸	34.5	34.5	46.0	49.5	23		116.2	69.1	11.5	34.5	34.5
Pripol1009(C36ダイマー-酸)											
Pripol1004(C44ダイマー-酸)	110.1	132.8	204.8	146.6	68.5	39.2	7.0	19.7	199.2	33.2	186.1
Pripol2033(C36ジオール)				2.5			2.0	2.4			
1,4ブタンジオール											
ネオペンチルグリコール											
酸価防止剤	TK-1	重量部	TK-1	重量部	TK-1	重量部	TK-1	重量部	TK-1	重量部	TK-1
イルガノツクス#1098	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
触媒											
テトラブトキシンチタノート	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
ステアリン酸ジカルニル											

[0051]

[Example 1] According to combination of the following and Table 2, the lamination adhesives constituent A was adjusted with the conventional method using polyester amide copolymer TK-1 compounded in the example 1 of manufacture above. Lamination adhesives constituent A polyester amide copolymer TK-1 The 45 sections (toluene/isopropanol = 1/1, 40% solution of solid content)

Block isocyanate compound The five sections (trade name De Dis module TPLS2957; the Sumitomo Bayer make)

Titanium dioxide 30 section cyclohexanone 12.5 section methyl ethyl ketone The 12.5 sections [0052] Subsequently, the obtained lamination adhesives constituent A was applied to the polyester film for a lamination two times 2 g/m as solid content. The object

THIS PAGE BLANK (USPTO)

which applied a solid color film and the rotogravure ink (product made from T&K TOKA) currently used for the can sheathing application as this polyester film for a lamination was used. Thermocompression bonding of this film was carried out to the chroming steel plate with the 190-degree C hot calender roll after spreading, printing was performed at 220**5 degrees C, and the polyester film lamination steel plate was obtained. Thus, the obtained polyester film lamination steel plate was examined about retort-proof nature, drawability, and press fitness according to said evaluation approach. This result was shown in Table 3.

[0053]

[Examples 2-8, the examples 1-5 of a comparison] According to combination of Table 2, lamination adhesives constituent B-M was adjusted with the conventional method like the example 1..

[0054] Subsequently, the polyester film lamination steel plate was obtained like the example 1 using obtained lamination adhesives constituent B-M. Thus, the obtained polyester film lamination steel plate was examined about retort-proof nature, drawability, and press fitness according to said evaluation approach. This result was shown in Table 3.

[Table 2]

ラミネート接着剤組成物・重量部	測定値										比熱容 J/g		
	1 A	2 B	3 C	4 D	5 E	6 F	7 G	8 H	1 I	2 J	3 K	4 L	5 M
ポリエステルアミド共重合体 (トルエン/イソブロマイレノチルエチルケトン=1/1/1, 固形分40%溶液)	45	45											
TK-1 ポリエスチルアミド共重合体 (トルエン/イソブロマイレノチルエチルケトン=1/1/1, 固形分40%溶液)													
TK-2 ポリエスチルアミド共重合体 (トルエン/イソブロマイレノチルエチルケトン=1/1/1, 固形分40%溶液)	45												
TK-3 ポリエスチルアミド共重合体 (トルエン/イソブロマイレノチルエチルケトン=1/1/1, 固形分40%溶液)		45											
TK-4 ポリエスチルアミド共重合体 (トルエン/イソブロマイレノチルエチルケトン=1/1/1, 固形分40%溶液)			45										
TK-5 ポリエスチルアミド共重合体 (トルエン/イソブロマイレノチルエチルケトン=1/1/1, 固形分40%溶液)				60									
TK-6 ポリエスチルアミド共重合体 (トルエン/イソブロマイレノチルエチルケトン=1/1/1, 固形分40%溶液)					45								
TK-7 ポリエスチルアミド共重合体 (トルエン/イソブロマイレノチルエチルケトン=1/1/1, 固形分40%溶液)						45							
TK-8 ポリエスチルアミド共重合体 (トルエン/シクロヘキサン/メチルエチルケトン=1/1/1, 固形分40%溶液)							100						
TK-9 ポリエスチルアミド共重合体 (トルエン/イソブロマイレノチルエチルケトン=1/1/1, 固形分40%溶液)								45					
TK-10 ポリエスチルアミド共重合体 (トルエン/イソブロマイレノチルエチルケトン=1/1/1, 固形分40%溶液)									45				
TK-11 ポリエスチルアミド共重合体 (トルエン/シクロヘキサン/メチルエチルケトン=1/1/1, 固形分40%溶液)										100			
体质試料 二酸化チタン		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	10
溶剤 シクロヘキサン		27.5	12.5	12.5	12.5	12.5	20.0	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	27.5
メチルエチルケトン		27.5	12.5	12.5	12.5	12.5	20.0	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	27.5
プロックイソシアネート化合物 デイスモジュールTPLS2957(住友エレクトロニクス社製)* ₁	5	0.5	5	5	5	1	5	5	5	5	5	5	
サイメル3701(三井サイディング社製)* ₂													

*1ヘキサンデシル化メラミン樹脂、固形分88%品。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Table 3]

試験項目 評価項目	耐レトルト試験				絞り性				プレス試験		塗工性
	密着性		白化状態		(A)		(B)		(A)	(B)	
水蒸気曝露条件 インキ層の有無	(A) 有	(B) 無									
実施例1	○	○	○	△	○	○	○	○	○	△	
実施例2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
実施例3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
実施例4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
実施例5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
実施例6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
実施例7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
実施例8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
比較例1	×	×	×	△	×	×	×	×	×	△	
比較例2	△	×	×	△	△	△	△	△	△	△	
比較例3	△	×	×	△	△	△	△	△	△	△	
比較例4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
比較例5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)